

MEMBRANES CONTAINING INORGANIC FILLERS AND MEMBRANE AND ELECTRODE ASSEMBLIES AND ELECTROCHEMICAL CELLS EMPLOYING SAME

Patent number: WO9629752
Publication date: 1996-09-26
Inventor: GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)
Applicant: DU PONT (US); GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)
Classification:
 - **international:** H01M8/10; C08J5/22; H01M8/02; H01M2/16
 - **europen:** H01M8/10B2; H01M8/10E
Application number: WO1996US03804 19960320
Priority number(s): US19950407146 19950320; US19950412791 19950329; US19950003736P 19950914

Also published as:

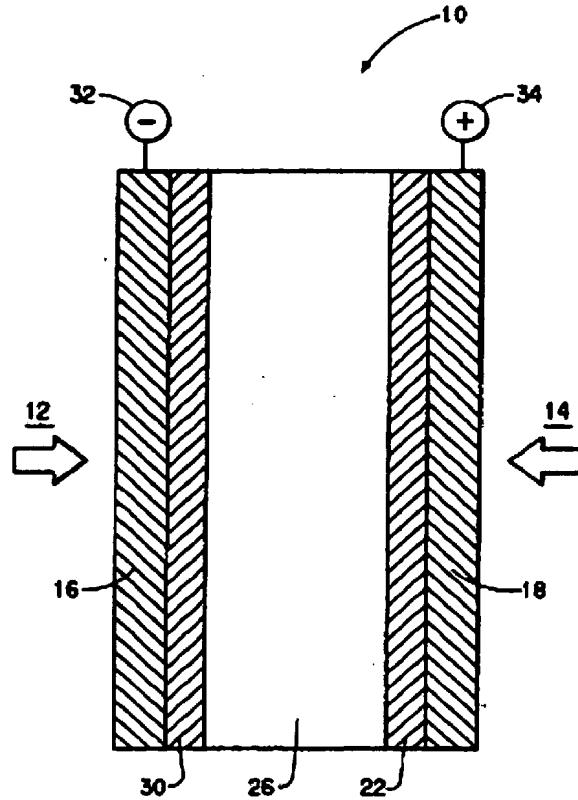
EP0815606 (A1)
 EP0815606 (B1)

Cited documents:

GB1534359
 US4073752
 AT389020B
 EP0600470
 EP0379372
[more >](#)

[Report a data error here](#)
Abstract of WO9629752

Cation exchange membranes (26), made from polymer having cation exchange groups and containing inorganic filler, exhibit reduced fuel crossover for fuel cells (10) employing direct feed organic fuels (12) such as methanol and, when inorganic proton conductor is employed, enhanced proton conductivity.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-516014

(P2000-516014A)

(43) 公表日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P
C 08 J 5/22	CFJ	C 08 J 5/22	CFJ
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
C 08 L 101/02		C 08 L 101/02	
H 01 M 2/16		H 01 M 2/16	P

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号	特願平8-528593
(86) (22) 出願日	平成8年3月20日 (1996.3.20)
(85) 翻訳文提出日	平成9年9月18日 (1997.9.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US96/03804
(87) 國際公開番号	WO96/29752
(87) 國際公開日	平成8年9月26日 (1996.9.26)
(31) 優先権主張番号	08/407, 146
(32) 優先日	平成7年3月20日 (1995.3.20)
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)
(31) 優先権主張番号	08/412, 791
(32) 優先日	平成7年3月29日 (1995.3.29)
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)

(71) 出願人	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
	アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイルミントン・マーケットストリート1007
(72) 発明者	グロト, ワルサー・グスタフ
	アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317-9204チヤズフォード・バイロンコート4
(72) 発明者	ラジエンドラン, ゴビンダラジユル
	アメリカ合衆国デラウェア州19711-5925ニューアーク・イングリッシュユビレツジアパートメンツ・アパートメントナンバー11
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 無機充填材含有膜および膜と電極のアセンブリおよびそれを利用した電気化学セル

(57) 【要約】

カチオン交換基を有するポリマーを用いてそれに無機充填材を含有させることで製造したカチオン交換膜 (2-6) は、直接供給有機燃料 (12)、例えばメタノールなどを利用した燃料電池 (10) で、低下した燃料クロスオーバーを示し、そして無機のプロトン伝導体を用いるとプロトン伝導性が向上する。

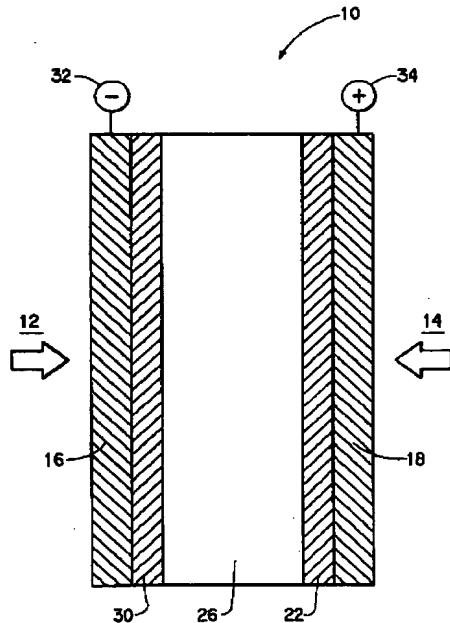


FIG.1

【特許請求の範囲】

1. カチオン交換基を有するポリマーを含むカチオン交換膜であって、上記ポリマー内に無機充填材が分散しておりそして上記膜の大部分において上記ポリマーが実質的に金属触媒を含有していない膜。
2. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第1項の膜。
3. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される請求の範囲第2項の膜。
4. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第2項の膜。
5. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す請求の範囲第2項の膜。
6. 上記無機充填材が上記膜の約2重量%から約30重量%を構成する請求の範囲第1項の膜。
7. 上記無機充填材が上記膜の約5重量%から約25重量%を構成する請求の範囲第1項の膜。
8. 上記ポリマーの上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第1項の膜。
9. 上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーである請求の範囲第1項の膜。
10. 上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含んでいて、式- $(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_3X$

[式中、 R_f および R'_f は、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または 2 であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である]で表される側鎖を有する請求の範囲第9項の膜。

11. カチオン交換基を有するポリマーを含むカチオン交換膜であって、上

記ポリマー内に少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している膜。

12. カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含んでいてその表面の少なくとも1つに電極が形成されている膜と電極のアセンブリであって、上記膜の上記ポリマー内に少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している膜と電極のアセンブリ。

13. 上記電極が、触媒活性を示す導電性粒子の層を含む請求の範囲第12項の膜と電極のアセンブリ。

14. 上記ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第12項の膜と電極のアセンブリ。

15. カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含んでいてその表面の少なくとも1つに電極が形成されている膜と電極のアセンブリであって、上記電極が、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマーから作られた層を含んでいて、上記結合剤ポリマー内に無機充填材が分散している膜と電極のアセンブリ。

16. 上記膜の上記ポリマーが上記結合剤ポリマーと同じである請求の範囲第15項の膜と電極のアセンブリ。

17. 上記膜の上記ポリマー内に無機充填材が分散している請求の範囲第15項の膜と電極のアセンブリ。

18. 陽極区分室、陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していて分離膜および電解質として働くカチオン交換膜を含む電気化学セルであって、上記カチオン交換膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいて、上記ポリマー内に、少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している電気化学セル。

19. 陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していて分離膜および電解質として働く膜を含んでいて直接供給有機燃料で作動する燃料電池であって、上記膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいてその中に無機充填材が分散している燃

料電池。

20. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第19項の燃料電池。

21. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される請求の範囲第20項の燃料電池。

22. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第20項の燃料電池。

23. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す請求の範囲第20項の燃料電池。

24. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第20項の燃

料電池。

25. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第20項の燃料電池。

26. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そして上記側鎖が、式- $(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fS$ O_3X [式中、 R_f および R'_f は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である] で表される請求の範囲第25項の燃料電池。

27. 上記陽極または上記陰極の少なくとも1つが、触媒活性を示す導電性粒子の層で形成されていて、それが上記膜の表面に位置している請求の範囲第19項の燃料電池。

28. 該ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第19項の燃料電池。

29. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲第19項の燃料電池。

30. 分散している無機充填材を含有するカチオン交換膜を製造する方法であつて、

カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形し、そして上記膜内に無機充填材をインサイチュー沈殿で分散させる、ことを含む方法。

31. 上記無機充填材が二酸化チタンであり、そして上記膜内への上記分散を、

式 $(RO)_4Ti$ [式中、R は炭素原子数が 1 から 4 のアルキル基である] で表される 1 種以上のチタンアルコキサイドを式 $R'OH$ [式中、R' は炭素原子数が 1 から 4 のアルキル基である] で表される脂肪族アルコールに溶解させた溶液に上記膜をこの膜が膨潤して膨張するに充分な温度で充分な時間浸漬し、そして

該膜内の該チタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせることで二酸化チタンを生じさせる、

ことで実施する請求の範囲第 30 項の方法。

32. 上記無機充填材が磷酸水素ジルコニウムであり、そして上記膜内への上記分散を、

ジルコニウムのイオンが入っている水溶液に上記膜を上記溶液が上記膜に浸透するに充分な温度で充分な時間浸漬し、

$(PO_4)^{3-}$ イオンが入っている水溶液に上記膜をこの膜内に磷酸水素ジルコニウムが生じるに充分な温度で充分な時間浸漬する、ことで実施する請求の範囲第 30 項の方法。

33. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第 30 項の方法。

34. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第 30 項の方法。

35. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボ

ーンと式- $(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_3X$ [式

中、 R_f および R'_f は、独立して、F、Cl または炭素原子数が 1 から 10 の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または 2 であり、そして X は、H、アルカリ金属または NH_4 である] で表される側鎖を含む請求の範囲第 3 4 項の方法。

36. 上記膜の大部分に金属触媒を実質的に含有させない請求の範囲第 3 0 項の方法。

【発明の詳細な説明】

無機充填材含有膜および膜と電極のアセンブリおよびそれを利用した電気化学セル

発明の分野

本発明は、電気化学セル (electrochemical cells) および燃料電池 (fuel cells)、例えば直接供給有機燃料 (direct feed organic fuels)、例えばメタノールなどを利用した燃料電池などで用いるに有用なイオン交換膜および膜と電極のアセンブリ (assemblies) に関する。

発明の背景

多様な公知の電気化学セルは固体ポリマー電解質 (SPE) セルとしばしば呼ばれるセルのカテゴリーに入る。SPE セルでは典型的にイオン交換ポリマーの膜が用いられていて、その膜は、陽極と陰極の間の物理的分離膜として働く一方でまた電解質としても働く。SPE セルは、電気化学製品を製造するための電解槽として運転可能であるか或は電気エネルギーを製造するための燃料電池として運転可能である。最もよく知られている燃料電池は、気体状燃料、例えば水素などと気体状酸化剤、通常は高純度の酸素または空気に由来する酸素などで作動する燃料電池、そして直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを用いた燃料電池である。

ある種のSPE セル (数多くの燃料電池が含まれる) にはカチオン交換膜が用いられていて、上記セルを運転する時、その膜を横切ってプロトンが輸送される。このようなセルはしばしばプロトン交換膜 (PEM) セルと呼ばれる。例えば、水素／酸素対を利用したセルでは、陽極の所

で水素分子 (燃料) が酸化を受けることで電子が陽極に供与される一方、陰極の所で酸素 (酸化剤) が還元を受ける時に電子を陰極から受け取る。上記陽極の所で生じた H^+ イオン (プロトン) は、上記膜の中を通って移動して陰極に到達し、酸素と化合して水が生成する。数多くの燃料電池では、触媒活性を示す導電性粒子の層 (これには通常またポリマー結合剤も含まれている) をプロトン交換膜

上に形成させることで陽極および／または陰極が与えられており、その結果として生じる構造物（時にはまた集電体も含まれる）は膜と電極のアセンブリまたはMEAと呼ばれる。

カチオン交換ポリマー、例えば完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーなどで作られた膜は良好な伝導性と良好な耐化学品性と良好な耐熱性を示すことで、それらを取り替える前の使用寿命が長いことから、それらはMEAおよび電気化学セルで用いるに特に有用であることが確認されている。しかしながら、ある用途、特に高い電流密度で運転される燃料電池の場合には、プロトン伝導性を高くすることが望まれている。

直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを利用した燃料電池の場合に、公知の電池を用いた時に起こる問題は、いわゆる、膜を通る燃料のクロスオーバー（crossover）であった。この用語「クロスオーバー」は、燃料が望ましくなく燃料電池の燃料電極側、即ち陽極側から膜を通って酸素電極、即ち陰極側に移動することを指す。その燃料は、膜を横切って移送された後、蒸発して、循環している酸素の流れの中に入るか、或は酸素電極の所で酸素と反応する。

このように燃料のクロスオーバーが起こると、以下に示す2つの主要な理由で電池の性能が低下する。1番目として、その移送された燃料が

電気化学的に反応するのは不可能であり、従って燃料効率損失の直接的な原因になる（実際に燃料漏れが起こる）。2番目として、その移送された燃料と陰極、即ち酸素電極とが相互作用することで運転ポテンシャル（operating potential）が低下し、従ってその電池全体の電圧が低下する。このように電池の電圧が低下すると、電池の比パワーアウトプット（specific cell power output）が低下しつつまた全体の効率も低下する。従って、燃料電池で用いた時に燃料のクロスオーバー率を低くするカチオン交換膜を提供することが特に望まれている。

発明の要約

本発明は改良カチオン交換膜そしてまたこの膜を利用した膜と電極のアセンブリおよび電気化学セルを提供するものである。本発明に従い、カチオン交換基（

cation exchange groups) を有するポリマーを用いてそれに無機充填材を分散させることでカチオン交換膜を製造する。本発明の好適な1つの形態では、この膜の大部分において、上記ポリマーに金属触媒を実質的に含有させない。上記無機充填材は、好適には無機のプロトン伝導体、より好適には粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される無機のプロトン伝導体である。最も好適には、この無機のプロトン伝導体を二酸化チタン、錫および水素モルデナイト (mordenite) 、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択する。また、上記無機のプロトン伝導体に少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を持たせるのも好適である。また、上記無機のプロトン伝導体で該膜の約2重量%から約30重量%を構成せるのも好適であり、最も好適には約

5重量%から約25重量%を構成させる。

上記ポリマーのカチオン交換基を、好適には、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択する。本発明の1つの好適な形態では、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを用いる。このポリマーに高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含めてそれに式- $(O C F_2 C F R_f)_a - O C F_2 C F R'_f S O_3 X$ [式中、 R_f および R'_f は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a = 0$ 、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH₄である] で表される側鎖を持たせるのが特に有利であることを見い出した。

本発明はまた直接供給有機燃料で作動する燃料電池も提供し、この燃料電池に、陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間の分離膜および電解質として働く膜を含める。この膜にカチオン交換基を有するポリマーを含めてこのポリマー内に無機の充填材を分散させる。好適な有機燃料はメタノールである。

直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを利用した燃料電池を本発明の膜を用いて製造すると、メタノール燃料のクロスオーバーが低下することで、電気性

能が向上する。本発明に従って無機のプロトン伝導体を中に分散させた好適な膜は向上したプロトン伝導性を示すことで、本発明の膜を用いて製造した電気化学セル、例えば燃料電池などは向上した電気性能を示す。

また、本発明の膜は、それに無機充填材を添加していることから、向

上した機械的特性を示し、例えば向上した堅さを示す。

本発明はまた膜と電極のアセンブリも提供し、このアセンブリに、カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含めて、その少なくとも1つの表面に電極を形成させる。この電極に、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマーから作られた層を含める。本発明に従い、この結合剤ポリマー内に無機の充填材を分散させる。

本発明は、また、分散している無機充填材が入っているカチオン交換膜を製造する方法も提供する。本発明に従う方法は、カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形してその膜の中に無機充填材をインサイチュー沈殿 (in situ precipitation) で分散させることを含む。本発明に従う方法の好適な形態は、無機のプロトン伝導体である二酸化チタンおよび磷酸水素ジルコニウムを上記膜の中に分散させる場合に有効である。

図の簡単な説明

図1は、本発明に従う膜と電極のアセンブリ (MEA) の構造を示す図式図である。

発明の詳細な説明

膜用ポリマー

カチオン交換基を有するポリマーを用いて本発明に従う膜を製造するが、上記カチオン交換基は、上記膜を横切らせてプロトンを輸送する能力を有する。このカチオン交換基を好適にはスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミド基から成る群から選択する。いろいろな公知カチオン交換ポリマーが使

用可能であり、これらには、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、

ステレン-ジビニルベンゼン、 α , β , β -トリフルオロスチレンなどのポリマー類およびコポリマー類が含まれ、ここでは、それらにカチオン交換基を導入しておく。本発明の実施で用いるに有用な α , β , β -トリフルオロスチレンポリマー類は米国特許第5, 422, 411号に開示されている。

本発明の好適な形態では、上記ポリマーにポリマーバックボーンとこのバックボーンに結合している側鎖（繰り返す）を含めて、この側鎖にカチオン交換基を持たせる。例えば、1番目のフッ素置換ビニルモノマーと2番目のフッ素置換ビニルモノマー〔これは側にカチオン交換基またはカチオン交換基前駆体、例えばフッ化スルホニル基（-SO₂F）（これに後で加水分解を受けさせることによってそれをスルホン酸基にすることができる）などを有する〕から作られたコポリマー類を用いることができる。使用可能な1番目のモノマー類には、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）およびそれらの混合物が含まれる。使用可能な2番目のモノマー類には、カチオン交換基もしくは前駆体基を有する多様なフッ素置換ビニルエーテル類が含まれる。

本発明に従うポリマーに、好適には、高度にフッ素置換されているポリマーバックボーンを持たせて、イオン交換基をスルホネート基にする。この用語「スルホネート基」は、スルホン酸基またはスルホン酸のアルカリ金属もしくはアンモニウム塩基を指すことを意図したものである。「高度にフッ素置換されている」は、ハロゲン原子と水素原子の全数の

少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。最も好適には、上記ポリマーバックボーンは完全にフッ素置換されている。また、上記側鎖も高度にフッ素置換されているのが好適であり、最も好適には、この側鎖は完全にフッ素置換されている。

本発明で用いるに好適な種類のポリマーは、高度にフッ素置換されている、最も好適には完全にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そしてその側鎖は、式- (OCF₂CFR_f)_a-OCF₂CFR'_fSO₃X [式中、R_fおよびR

」は、独立して、F、C1または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH₄である]で表される。好適なポリマー類には、例えば米国特許第4,358,545号および4,940,525号に開示されているポリマー類などが含まれる。最も好適にはポリマーにパーフルオロカーボンのバックボーンを含めて上記側鎖を式-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₃X[式中、Xは、H、アルカリ金属またはNH₄である]で表される側鎖にする。この種類のポリマー類は米国特許第3,282,875号に開示されている。

このカチオン交換ポリマーの当量重量 (equivalent weight) を個々の用途の所望に応じて変えることができる。本出願の目的で、1当量のNaOHの中和に要するポリマー(スルホン酸形態)重量であるとして当量重量を定義する。このポリマーがパーフルオロカーボンのバックボーンを含みそしてその側鎖が-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃Xの塩である場合には、当量重量を好適には800-1500、最も好適には900-1200にする。

米国特許第4,358,545号および4,940,525号に開示されているポリマー類の当量重量は、好適にはいくらか低く、例えば600-1300である。

高度にフッ素置換されているポリマーバックボーンとスルホネトイオン交換基を有するポリマーを用いて膜を製造する場合には、その膜の成形を典型的にはフッ化スルホニル形態のポリマーを用いて行う、と言うのは、これはこの形態で熱可塑性を示すことから、熱可塑性ポリマーからフィルムを製造する場合に通常用いられる技術を使用することができるからである。また、このポリマーは別の熱可塑形態であってもよく、例えばこれに-SO₂X基[ここで、XはCH₃、CO₂または第四級アミンである]を持たせることも可能である。望まれるならば、また、個々のポリマーに適した溶媒を用いてフィルムを溶液から流し込み成形する技術も使用可能である。

フッ化スルホニル形態のポリマーからフィルムを成形する場合には、本技術分

野で公知の方法を用いてそれに加水分解を受けさせることで、それをスルホネート形態（時にはイオン形態と呼ぶ）に変化させることができる。例えば、この膜を25重量%のNaOHに約90℃の温度で約16時間浸漬した後に灌ぎ1回当たりの時間を約30から約60分にしてフィルムを90℃の脱イオン水で2回灌ぐことなどで、上記膜に加水分解を受けさせて、それをスルホン酸ナトリウム形態に変化させることができる。別の可能な方法では、アルカリ金属の水酸化物が6-20%と極性有機溶媒、例えばジメチルスルホキサイドなどが5-40%入っている水溶液を用いて、50-100℃における接触時間を少なくとも5分間にした後、灌ぎを10分間行う。加水分解後、望まれるならば、

所望のカチオンを入れた1%塩溶液が入っている浴に上記膜を接触させて別のイオン形態に変化させてもよいか、或は酸に接触させて酸形態に変化させてもよく、その後に灌ぎを行ってもよい。この膜を燃料電池で用いる場合には通常これをスルホン酸形態にする。

望まれるならば、この膜は2種類のポリマーから作られた積層膜であってもよく、例えば異なるイオン交換基を有しそして／または異なるイオン交換能力を有していて高度にフッ素置換されている2種類のポリマーから作られた積層膜であってもよい。このような膜は、フィルム2枚を積層させるか或はポリマーの層が2層備わっているフィルムを共押出し加工することで製造可能である。加うるに、2種以上のポリマー類、例えば異なるイオン交換基を有しそして／または異なるイオン交換能力を有していて高度にフッ素置換されている2種以上のポリマー類のブレンド物から上記膜を製造することも可能である。

この膜の厚みを個々の電気化学セル用途の所望に応じて変えることができる。典型的には、この膜の厚みを一般に約250μm以内、好適には約25μmから約150μmの範囲にする。

機械的特性を向上させる目的、コストを下げる目的および／または他の理由で、上記膜に任意に多孔質支持体を含めてもよい。この膜に含める多孔質支持体は幅広い範囲の成分から製造可能である。本発明の多孔質支持体は、炭化水素、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、上

記材料のコポリマー類などから製造可能である。また、完全ハロゲン置換ポリマー類、例えばポリクロロトリフルオロエチレンなども使用可能である。熱劣化および化学劣化に対する耐性が理由で、好適には、高度にフッ素置換されているポリマー、

最も好適には完全フッ素置換ポリマーから上記支持体を製造する。

多孔質支持体用のポリマーは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTE)、またはテトラフルオロエチレンと



(m = 0 から 15、n = 1 から 15)

から作られたコポリマーで出来ている微孔性フィルムであってもよい。支持体層として用いるに適切な微孔性の PTE フィルムおよびシート材料は公知である。例えば米国特許第 3, 664, 915 号には空隙を少なくとも 40% 有する単軸延伸フィルムが開示されている。米国特許第 3, 953, 566 号、3, 962, 153 号および 4, 187, 390 号には空隙を少なくとも 70% 有する多孔質の PTE フィルムが開示されている。

また、この多孔質支持体は、この上で考察したポリマーの繊維をいろいろな織り、例えば平織り、バスケット織り、からみ織りなどで織ることで製造された生地であってもよい。

このような多孔質支持体を用いて、被膜が外側表面に位置するばかりでなく支持体の内部孔を貫通して分布するように上記支持体をカチオン交換ポリマーで被覆することで膜の製造を行うことができる。これは、含浸条件下で上記支持体のポリマーに損傷を与えることなく上記カチオン交換ポリマーの薄くて平らな被膜を支持体上に形成させる能力を有する溶媒を用いてカチオン交換ポリマーまたはカチオン交換ポリマー前駆体が

入っている溶液／分散液を上記多孔質支持体に含浸させることで達成可能である。例えば、完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーの被膜を微孔性のP T F E 支持体に取り付ける場合には、充分な量の極性有機溶媒と混合した水に上記ポリマーが1-10重量パーセント入っている溶液／分散液を用いることができる。この溶液／分散液を付着させた支持体を乾燥させて膜を形成させる。望まれるならば、上記膜を貫通する大きな流れ（これは含浸後の膜に大きな孔が残存していると起こり得る）が起こらないように、その含浸を受けさせた多孔質支持体の片側または両側に上記イオン交換ポリマーの薄膜を積層させてもよい。

本発明に従う膜に多孔質支持体を含めてもよくそして本明細書の以下により詳細に考察するように無機充填材を含めてもよいが、この膜内に上記カチオン交換ポリマーを連続相として存在させるのが好適である。

無機充填材

幅広く多様な無機充填材を本発明に従う膜内に分散させることができる。この無機充填材は本質的に非伝導性の充填材であってもよく、例えばセシウム、カリウムまたはそれらの混合物を含有するA型ゼオライト類などであってもよい。ゼオライト類は充分に定義された種類の天然に存在するアルミノシリケート材料である。それらを例えばAlan Dyerが“An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, “John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1988などに記述している。

この無機充填材は、好適には、上記膜の伝導性を高める能力を有する無機のプロトン伝導体である。無機のプロトン伝導体は公知種類の無機化合物であり、これらはプロトンを輸送する能力を有する。例えばClearfieldがSolid State Ionics 46, 35

(1991)の中で特定種の無機プロトン伝導体を考察している。好適な無機プロトン伝導体は粒子状の水和物および骨組状の水和物である。本発明に従う使用では骨組状の水和物が特に好適である。この無機プロトン伝導体の金属イオンを好適にはSn、Sb、Mo、W、TiおよびZrから成る群から選択し、最も好適には上記金属の酸化物および磷酸塩から選択する。特に好適な無機プロトン伝

導体は二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物である。この無機のプロトン伝導体に好適には少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を持たせる。本出願の目的で、無機プロトン伝導体の伝導率を50%の相対湿度下室温で測定する。

本実施で用いる無機充填材は、典型的には商業的に入手可能であるか、公知技術で合成可能であるか、或は本明細書の以下により詳細に記述するようにそれをインサイチューで調製する。水素モルデナイトは、例えばPQ Corporation, Valley Forge、ペンシルバニアからH⁺モルデナイト粉末として入手可能である。錫モルデナイトは、H. Kundsen 他がSolid State Ionics 35, 51-55 (1989) の中で記述した手順を用いて水素モルデナイトのイオン交換を行うことで製造可能である。

無機充填材、特に無機のプロトン伝導体が示す溶解度は幅広く多様である。本発明に従う使用では、使用時に無機充填材が上記ポリマーから性能に悪影響を与えるほどの速度で染み出さないように、好適には、意図した用途に合致させるに適切なほど低い溶解度を有する無機充填材を選択すべきである。

本発明のイオン交換膜で用いる無機プロトン伝導体の量を、この膜の全重量を基準にして好適には約2から約30重量%、より好適には約5から約25重量%の範囲にする。

無機充填材を膜に添加する方法

無機充填材が入っている膜の製造はいろいろな技術を用いて実施可能である。ポリマー前駆体またはイオン形態のポリマーが適切な溶媒に入っている溶液/分散液と無機充填材を混合した後、それをフィルムとして流し込み成形する。また、上記溶液を用いて多孔質支持体に被膜を付着させることで上記膜を形成させることも可能である。熱可塑性ポリマー類、または熱可塑形態になり得るポリマー類、例えばフッ化スルホニル形態の完全フッ素置換スルホン酸ポリマーなどを無機充填材と一緒に溶融ブレンドして、その溶融させた混合物から押出し加工でフィルムを加工してもよい。完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマー類の場合にそのフィルムをイオン形態に変化させる加水分解は、この上で考察した如

く実施可能であるが、加水分解中に無機充填材がいくらか除去されることもこの材料が化学的変質を受けることもないよう注意を払う必要があり得る。

この無機充填材が水中で充分に低い溶解度を示す場合に好適な本発明に従う膜の製造方法は、この無機充填材を上記膜のポリマー内にインサイチューで沈殿させる方法である。このような方法は、膜をフィルム押し出し加工で製造する場合、フィルムを溶液から流し込み成形する場合、或は多孔質支持体の被覆で膜を製造する場合に利用可能である。フィルムの形成を典型的には熱可塑性形態、即ちフッ化スルホニル形態で行うポリマー類、例えば完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーなどの場合、水を吸収する能力はイオン形態の方が高いことから、好適には、

その膜に加水分解を受けさせてそれをイオン（スルホネート）形態にした後に沈殿をインサイチューで起こさせる。燃料電池用途の場合には、通常、上記膜をアルカリ金属塩形態から酸（水素イオン）形態に変化させて、その形態をインサイチュー沈殿で使用することができる。

インサイチュー沈殿を、好適には、無機充填材を形成するイオンまたは他の反応体が入っている1つ以上の溶液に上記膜を逐次的に接触させることで達成する。このような手順を用いると、無機充填材が上記膜のポリマー内で沈殿を起こす。この方法の1つの好適な形態では、ジルコニウムのイオンが入っている水溶液、例えば1-5Mの塩化ジルコニル溶液に完全フッ素置換スルホン酸ポリマー（好適には酸形態）の膜をこの膜に上記溶液が浸透するに充分な温度で充分な時間浸漬することにより、磷酸水素ジルコニウム [$Zr(HPO_4)_2$] の沈殿を上記膜内で起こさせることができる。次に、この膜を $(PO_4)^{3-}$ イオンが入っている水溶液、例えば磷酸が20から90重量パーセント入っている水溶液に、上記膜内に磷酸水素ジルコニウムが生じるに充分な温度で充分な時間浸漬させる。この過程の実施では特殊な条件は全く必要でなく、上記浸漬段階の各々で、室温で2-20時間が適切な時間である。充填材の沈殿が上記膜の表面で起こらないようする目的で、上記膜をジルコニウム溶液に浸漬した後に膜を水で濯ぐのが望ましい可能性がある。

また好適には、本発明に従う方法を用いて TiO_2 をインサイチュー沈殿で膜のポリマー内に分散させる。膜、好適には酸（水素イオン）形態の膜を用いて出発する本発明に従う方法は、その膜を式 $(RO)_4Ti$ で表されるチタンアルコキサイド類が 1 種以上入っているアルコール溶液に浸漬することを含む。上記式中、R は炭素原子数が 1 から 4 のア

ルキル基である。上記アルコキシ基は線状基、例えば第一アルコキシ基（例えばプロポキシ）、または第二アルコキシ基、例えばイソプロポキシ基などであってもよく、そして 1 分子当たりに 4 個存在する基は同じか或は異なっていてもよい。このチタンアルコキサイド溶液に入っているアルコール溶媒は、式 $R'OH$ [式中、R' は炭素原子数が 1 から 4 のアルキル基である] で表される脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどである。この浸漬を上記膜が膨潤して膨張するに充分な温度で充分な時間継続する。好適には、温度を 20 - 100 ℃ の範囲にし、それに充分な時間は例えば 1 - 30 分である。約 75 ℃ の温度で約 10 分間にするのが有効であることを確認した。浸漬後、好適には上記膜の表面を濯いで表面のチタンアルコキサイドを洗い流す。アルコール、例えばチタンアルコキサイド溶液の製造で用いたアルコールなどが浸漬段階後の濯ぎで用いるに有用である。この方法の次の段階は、上記膜内に存在するチタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせる段階である。この膜内に位置するチタンアルコキサイドに加水分解を受けさせる段階は容易に実施可能である。この加水分解は容易なことから特殊な条件を用いる必要は全くない。室温で 10 分の接触時間が適切であることを確認した。

本発明に従う膜の 1 つの形態そして本発明に従う好適な膜と電極のアセンブリおよび燃料電池の 1 つの形態では、上記膜の大部分においてポリマーに金属触媒を実質的に含有させない。公知の膜では、その膜を水素 - 酸素燃料電池で用いる時にその膜の内部を湿らせる目的で、金属酸化物、例えば SiO_2 および TiO_2 などと一緒に金属触媒、例えば白金、金、パラジウムなどが膜に添加されていた。上記触媒は高価でありかつ

望ましくない影響を引き起こす可能性があり、従って本発明に従う使用では望ましくない。本明細書の以下に説明するように、膜の表面に電極を形成させた、膜と電極のアセンブリには、典型的に、金属触媒を存在させる。ポリマーの大部分に金属触媒を実質的に含有させないは、該膜の内部に存在するポリマーが金属触媒を実質的に含有しないことを意味する。しかしながら、この表現は、膜の表面にか或は表面上に触媒を存在させることを排除することを意図するものでない。

膜と電極のアセンブリおよび電気化学セル

図1を参照して、膜26の表面に電極を形成させた膜電極アセンブリ(MEA)10で本発明に従う膜を有利に用いることができる。燃料電池における使用に関してMEA10を示して記述するが、これは、カチオン交換膜を利用した別の種類の電気化学セルで使用することも可能であり、特にプロトンが膜を横切って輸送される電気化学セルで使用可能である。

この燃料電池では、矢印12で示す燃料源、例えば陽極区分室(示していない)から供給されるメタノール(典型的にはメタノール/水溶液)などと矢印14で示す酸化剤源、例えば陰極区分室(示していない)に供給される空気または酸素などを利用する。膜26は電解質(プロトン交換用)として働きかつ陽極区分室を陰極区分室から分離している。この電池から電流を伝達する目的で、多孔質の陽極電流伝導体16と多孔質の陰極集電体18を設ける。陰極として機能する触媒層22を、膜26の陰極に面する表面と陰極集電体18の間に位置させて、それらに接触させる。陽極として機能する触媒層30を、膜26の陽極に面する表面と陽極電流伝導16の間に位置させて、それらに接触させる。陰極集

電体18を正端子34に電気連結させそして陽極電流伝導体16を負端子32に電気連結させる。

触媒層22および30は、よく知られている触媒活性を示す導電性粒子または材料で作られていてもよく、そして本技術分野でよく知られている方法で製造可能である。この触媒層22は、上記触媒粒子の結合剤として働くポリマーのフィルムとして成形可能である。この結合剤ポリマーは疎水性ポリマー、親水性ポリマーまたは上記ポリマー類の混合物であってもよい。この結合剤ポリマーは、好

適には、カチオン交換基を有するポリマーであり、最も好適には、上記膜で用いたポリマーと同じポリマーである。例えば、完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーの膜と白金触媒を利用したMEAの場合には、また、結合剤ポリマーも完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーであってもよく、そしてその触媒は炭素粒子に支持させた白金触媒であってもよい。触媒層22および30では、この触媒の調節された均一な深さが維持されることを確保する目的で、好適には、上記粒子をポリマー内に均一に分散させ、そして好ましくは、上記触媒層を貫く低い抵抗値の伝導路が形成されるように、高い体積密度で上記粒子をそれに隣接する粒子に接触させる。

上記膜上に形成させる触媒層22および30は、電池内で消費および生産される気体／液体をそれらが容易に透過し得るように、多孔質でなければならない。その平均孔直径を好適には0.01から50μm、最も好適には0.1から30μmの範囲にする。その間隙率を一般に10から99%、好適には10から60%の範囲にする。

好適には、上記膜への被膜取り付けで用いる「インク」、即ち結合剤ポリマーと触媒粒子が入っている溶液を用いて、上記触媒層を形成させ

る。印刷に先立って、上記インクの粘度を好適には1から10²ポイズの範囲、特に約10²ポイズに調節しておく。この粘度は、(i)粒子サイズを選択するか、(ii)触媒活性粒子と結合剤の組成を利用するか、(iii)水の含有量(存在させる場合)を調整するか、或は(iv)好適には粘度調節剤、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびセルロースなど、およびポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムおよびポリメチルビニルエーテルなどを添加することなどで調節可能である。

上記インクで被覆すべき膜領域は、上記膜表面の全領域であってもよいか、或はその表面の選択した一部のみであってもよい。この触媒インクを上記膜の表面に付着させる時、適切な如何なる技術も使用可能であり、このような技術には、ナイフまたはブレードを用いた展着、はけ塗り、注ぎ込み、計量バー、噴霧など

が含まれる。望まれるならば、塗布を繰り返して所望の厚みになるまで被膜を積み重ねる。この膜の表面で、触媒材料を必要としない領域には、マスクを付けてもよいか、或は上記領域に触媒材料が付着するのを防止する他の手段を取ることも可能である。この膜に付着させる触媒の所望充填量は前以て決定可能であり、余分な触媒が塗布されないように特定量で触媒材料を上記膜の表面に付着させることができる。好適には、上記膜の表面に触媒粒子を約 0.2 mg/cm^2 から約 2.0 mg/cm^2 の範囲で付着させる。

この触媒層を上記膜に付着させる特に有利な方法は、スクリーン印刷方法を利用した方法である。メッシュ番号が 10 から 2400、特にメッシュ番号が 50 から 1000 で厚みが 1 から $500 \text{ m}\mu$ の範囲のスクリ

ーンを用いるのが好適である。上記電極の厚みが 1 ミクロンから 50 ミクロン、特に 5 ミクロンから 15 ミクロンの範囲になるようにスクリーンのメッシュおよび厚みを選択しあつインクの粘度を調節するのが好適である。望まれる厚みを得る必要に応じてスクリーン印刷を繰り返してもよい。2 から 4 回の繰り返し (passes)、通常は 3 回の繰り返しで最適な性能が得られることを観察した。好適には、上記インクを塗布した後毎にその電極層を約 50 °C から 140 °C、好適には約 75 °C に温めることで溶媒を除去する。

所望のサイズと形態を有する電極層を上記イオン交換膜の表面に形成させる目的でスクリーンマスクを用いる。この形態は、好適には、上記電極の形態に合致する印刷パターンである。このスクリーンおよびスクリーンマスク用の物質は、満足される強度を有する如何なる材料であってもよく、例えばスクリーンの場合にはステンレス鋼、ポリ (エチレンテレフタレート) およびナイロンなど、およびスクリーンマスクの場合にはエポキシ樹脂などであってもよい。

触媒被膜形成後、上記電極層とカチオン交換膜とが強力に結合した構造物を得ることができるように、上記膜の表面に上記インクを固着させるのが好適である。圧力、熱、接着剤、結合剤、溶媒、静電などのいずれか 1 つまたはそれらの組み合わせを用いて上記インクを上記膜の表面に固着させてもよい。このインクを上記膜の表面に固着させる好適な態様では、圧力を用いるか、熱を用いるか、或

は圧力と熱の組み合わせを用いる。好適には、510から51,000 kPa (5から500気圧)、最も好適には1,015から10,500 kPa (10から100気圧)の圧力下、100°Cから300°C、最も好適には150°Cから280°C

で、上記電極層を上記膜の表面に押し付ける。

上記触媒層を上記膜に直接印刷する方法に対する代替法は、いわゆる「デカール (decal)」方法である。このような方法では、上記触媒インクを基質に被覆するか、塗装するか、噴霧するか、或はスクリーン印刷した後、その溶媒を除去する。次に、その結果として生じた「デカール」を上記基質から膜表面に移しそして典型的には熱と圧力をかけてそれらを結合させる。

本発明の別の形態に従い、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマー（この結合剤ポリマーの中に無機充填材を分散させておく）から作られた層を電極に含めた電極と膜のアセンブリを提供する。この上で考察した充填材が上記結合剤ポリマーに添加するに適切であり得る。この結合剤ポリマーは、好適には、上記膜のポリマーと同じである。適切なポリマー類は本特許出願で上に考察したポリマー類である。また、本発明のこのような形態でも、上記膜のポリマーの中に無機の充填材を分散させるのが有利である。

いろいろな方法の1つを用いて上記電極の結合剤ポリマーに無機充填材を添加することができる。1つの方法は、電極用インク調合物に充填材を添加してその調合物を膜に直接塗布してMEAを製造するか或はそれを用いて「デカール」を生じさせた後にそれを上記膜に付着させる方法である。適切な無機充填材をMEAの結合剤ポリマー内に分散させる好適な方法はインサイチュー沈澱方法である。この上に記述した如き充填材を膜に分散させる時に用いたのと同じ工程段階を用いて、MEAに含める電極の結合剤ポリマー内に無機充填材を分散させることができそしてそれと同時に上記膜のポリマーに無機充填材を分散させることができ

きる。同様に、インサイチュー沈澱方法を用いて電極「デカール」の結合剤ポリマー内に無機充填材を分散させることができる。この無機充填材を電極層内に組

み込む時に用いる方法に関係なく、電極層の間隙率が所望レベルに維持されるよう充填材の充填率および分布を調整する注意を払うべきである。

陽極集電体16および陰極集電体18は本技術分野で知られる如く構築可能である。これらの構造体は同じか或は異なっていてもよい。多孔質の陰極集電体18を用いることで、酸素、典型的には空気が触媒層に近付くことができるようする。同様に、陽極集電体16も多孔質にすることでメタノール／水溶液が近付くことができるようとする。伝導性金属スクリーン、多孔質板または他の材料も使用可能であるが、上記集電体に好適な材料は、伝導性を示す紙、または適切な伝導性と間隙率を示す炭素纖維で作られた布である。典型的には、熱と圧力をかけることで上記集電体をMEAに結合させる。

無機充填材を中心に分散させた本発明に従う膜がメタノール重量上昇試験でメタノールを吸収する度合は対照膜のそれよりも低い。同様に、無機のプロトン伝導体を組み込むことに伴ってメタノール移送量が低下することが観察される。上記無機充填材は、有機燃料、例えばメタノールなどが上記膜を貫いて拡散する速度を遅くするか或は拡散を遮断する働きをする疎有機性(organophobic)材料で上記膜内の穴または隙間を満たすことで、その機能を果すと考えている。加うるに、本発明に従って無機のプロトン伝導体を含有させた好適な膜は、公知の膜に比較して、向上したプロトン伝導性を示す。

本発明に従う膜は、電気化学セル、特に直接供給有機燃料、例えばメ

タノールなどを利用した燃料電池などの如きMEA(ここでは、燃料のクロスオーバーを低くすることが望まれている)で有利に用いられる。また、本膜は向上した機械的特性、例えば堅さなどを有する。

以下に示す実施例で本発明を説明する。

実施例1

この実施例では、デュポン社(E.I.duPont de Nemours and Company)が商標NAFION[®]の下で販売しているカチオニン交換膜のポリマー内に無機のプロトン伝導体であるZr(HPO₄)₂をインサイチューで沈澱させることを説明する。この膜の厚みは5ミル(～125μm)で

あり、この膜は、パーフルオロカーボンのバックボーンを有しそして水素イオン形態において $-O-CF_2-CF-(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ で表される側鎖を有していて約1080の当量重量を有するスルホン化パーフルオロカーボンコポリマーから製造した膜である。この膜を約80℃の塩化ジルコニル水溶液(Aldrich)に約6時間浸漬する。この膜を脱イオン水で2回濯いだ後、磷酸を水で1:1の比率で希釈した希釈液(希釈した時点で約43重量%)に約12時間浸漬した。この処理を受けさせた膜を最終的に濯いだ後、脱イオン水と一緒にして沸騰させることで、未反応の磷酸を除去した。

Zr の存在に関するX線蛍光分析は1321カウント/秒を示す一方、出発膜は1.9カウント/秒の背景を示す。上記膜を検査することで、 $Zr(HPO_4)_2$ 含有膜の方が出発膜よりも有意に堅いことが分かった。

室温で乾燥させた膜を更に110℃で約10分間乾燥させる。この乾燥させた膜を脱イオン水に5時間浸漬した後の重量上昇および乾燥メタ

ノール(モレキュラーシーブを入れて貯蔵)に5時間浸漬した後の重量上昇を測定することにより、それが液体を室温(約23℃)で吸収する度合を測定する。水の場合の重量上昇は20.5%でメタノールの場合の重量上昇は40.0%である。出発膜の相当する重量上昇はそれぞれ22.0%および54.0%である。

沸騰水に約1時間入れることで条件付けした膜に関するイオン(プロトン)伝導率を、Model SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer [Solartron Instruments、ヒューストン、テキサス州]を用いて100%相対湿度で測定した。出発膜の伝導率は0.40 S/cmであったが、 $Zr(HPO_4)_2$ 含有膜の伝導率は0.64 S/cmである。

メタノールが脱イオン水に10体積%入っている溶液が透過する透過率を、Thwing Albert Co.が製造しているThwing Albert Cupを用いて65℃で測定した。 $Zr(HPO_4)_2$ 含有膜の場合の透過率は0.0047 g/分・cmでありそして透過した混合物に入っているメタノールの

濃度は5.5体積%である。それとは対照的に、出発膜の場合の透過率は0.082 g/分・cmでありそして透過した混合物に入っているメタノールの濃度は8.3体積%である。

実施例2

この実施例では、溶液を用いたフィルム流し込み成形で成形した膜の中に無機のプロトン伝導体である錫モルデナイトを分散させることを説明する。

溶媒として水とアルコールを用いて、パーカーフルオロカーボンのバック

ボーンを有そして水素イオン形態において $-O-CF_2-CF-(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ で表される側鎖を有してて約1080の当量重量を有するスルホン化パーカーフルオロカーボンコポリマーが65重量%入っている溶液を調製する。H-モルデナイト[PQ Corp.、Valley Forge、PAが商標VALFOR CP 511-13の下で供給している]にカチオン交換を受けさせることで錫モルデナイトを調製する。結果として生じる膜に入っている錫モルデナイトの量が5重量%になるような量で上記錫モルデナイトを上記溶液に加えた後、その溶液をポリテトラフルオロエチレンのシート状基質上に注ぎ込みそしてドクターブレード装置を用いてフィルムの流し込み成形を行う。その結果として生じた膜の色は一般に明褐色でありそしてその厚みは約10-12ミル(250-300 μm)である。

実施例1における使用で記述したのと同じ方法を用いて、上記の結果として生じた膜に関してメタノール重量上昇および水重量上昇の測定を実施する。錫モルデナイトを入れない以外は同じ溶液を用いたフィルム流し込み成形手順で製造した対照膜との比較で水重量-ヒ昇およびメタノール重量上昇を以下の表1に報告する。

表1

	水(重量%)	メタノール(重量%)
1. 対照	24.0	146.0
2. 5% Sn-モルデナイト	22.5	117.0

また、実施例1に詳述したのと同様にして伝導率の測定も行う。Sn-モルデナ

イト含有膜の場合の伝導率は対照膜のそれと本質的に同じである。

実施例3

この実施例では、実施例1で用いたのと同じカチオン交換膜のポリマー内に無機のプロトン伝導体である二酸化チタンをインサイチューで沈澱させることでそれを膜内に分散させることを説明する。

上記スルホン化パーカーフルオロカーボンポリマーの片を54 x 74 mmに切って(角を切断)、重量が1.105 gであることを測定した後、20 mlの1-プロパノールと5 mlのHC(OCH₃)₃に浸漬することで水を除去する。次に、これを約50℃に10分間温めた。次に、上記溶液を注ぎ出した。

次に、上記ポリマー片を5 mlのn-プロパノールと1.5 mlの(n-C₄H₉-O)₄Tiから成る混合物に浸漬した。室温で1時間後、(n-C₄H₉-O)₄Tiを更に2.5 ml加えて上記片を更に1時間浸漬した。

次に、上記溶液を注ぎ出した後、上記片を室温のメタノールで1-2秒間灌いだ。次に、この片を75℃の蒸留水に入れた。上記片はミルク色の堅い片に変化した。75-80℃で10分後、これを冷水で灌ぎ、それを拭き取った。これを吊して空气中で一晩乾燥させた。最終重量は1.44 gで、重量が18%上昇しており、このことは、TiO₂が有意量で充填されたことを示しており、従って燃料電池内でメタノールが移動する度合が低下するであろうことを示唆している。

【図1】

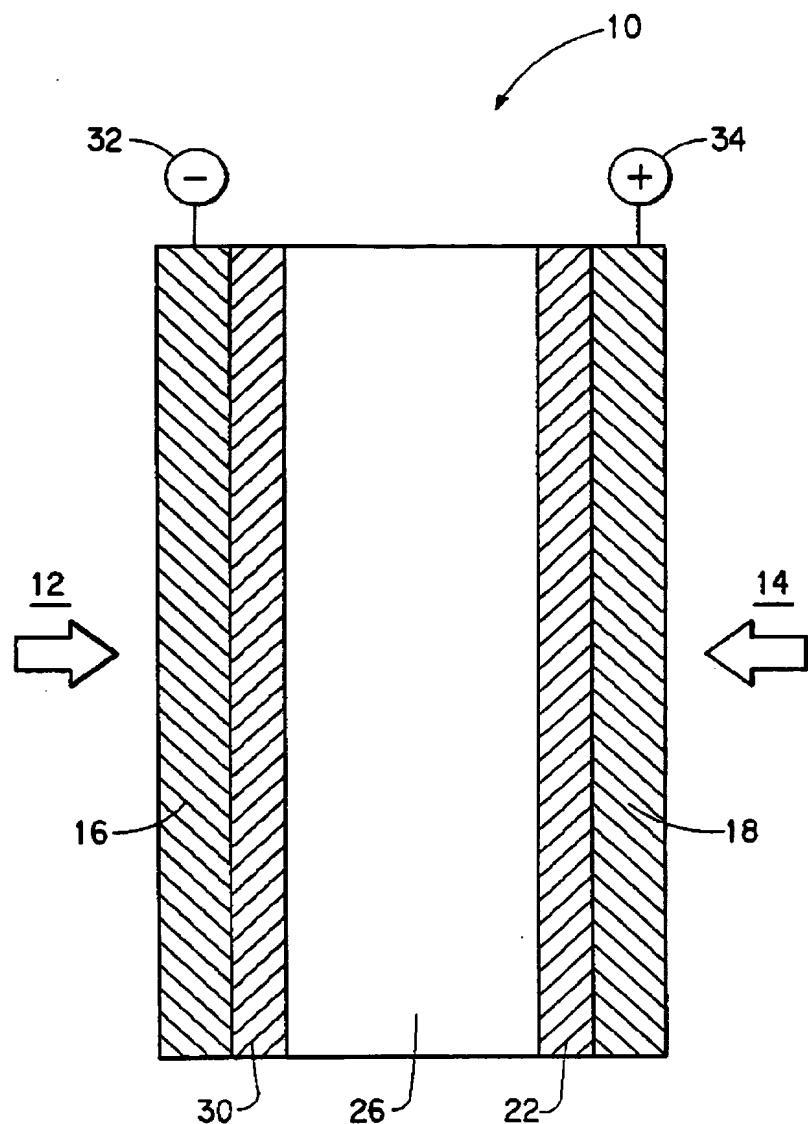


FIG.1

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成9年4月9日(1997.4.9)

【補正内容】

請求の範囲

1. 陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置してい分離膜および電解質として働く膜を含んでいて直接供給有機燃料で作動する燃料電池であって、上記膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいてその中に無機充填材が分散している燃料電池。
2. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第1項の燃料電池。
3. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される請求の範囲第2項の燃料電池。
4. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第2項の燃料電池。
5. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す請求の範囲第2項の燃料電池。
6. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第1項の燃料電池。
7. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第1項の燃料電池。
8. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そして上記側鎖が、式 $-\left(\text{O}\text{C}\text{F}_2\text{C}\text{F}\text{R}_f\right)_a-\text{O}\text{C}\text{F}_2\text{C}\text{F}\text{R}'_f\text{S}\text{O}_3\text{X}$ [式中、 R_f および R'_f は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である] で表される請求

の範囲第7項の燃料電池。

9. 上記陽極または上記陰極の少なくとも1つが、触媒活性を示す導電性粒子の層で形成されていて、それが上記膜の表面に位置している請求の範囲第1項の燃料電池。

10. 該ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第1項の燃料電池。

11. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲第1項の燃料電池。

12. 分散している二酸化チタンを含有するカチオン交換膜を製造する方法であつて、

カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形し、そして

上記膜内に二酸化チタンをインサイチュー沈澱で分散させる、ことを含むが、上記膜内への上記分散を、

式 $(R O)_4 Ti$ [式中、Rは炭素原子数が1から4のアルキル基である] で表される1種以上のチタンアルコキサイドを、式 $R' OH$ [式中、R'は炭素原子数が1から4のアルキル基である] で表される脂肪族アルコールに溶解させた溶液に、上記膜をこの膜が膨潤して膨張するに充分な温度で充分な時間浸漬し、そして

該膜内の該チタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせることで二酸化チタンを生じさせる、ことを通して実施する方法。

13. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第12項の方法。

14. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第12項の方法。

15. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンと式 $-(OCF_2CFR_f)_n-OCF_2CFR'_fSO_3X$ [式中、R_fおよびR'_fは、独立して、F、C₁または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換ア

ルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または 2 であり、そして X は、H、アルカリ金属または NH_4 である] で表される側鎖を含む請求の範囲第12項の方法。

16. 上記膜の大部分に金属触媒を実質的に含有させない請求の範囲第12項の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/US 96/03804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/10 C08J5/22 H01M8/02 H01M2/16			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M C08J			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	GB,A,1 534 359 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 6 December 1978 see page 1, line 26 - page 2, line 53; claims 1-4; examples 1,7 ---	1-11,18, 30,32-36	
X	US,A,4 073 752 (RAMP FLOYD LESTER) 14 February 1978 see column 5, line 52 - line 63; claims 1-3,5; examples 5,7 see abstract ---	1,2, 8-10,30, 33-36 -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
Date of the actual completion of the international search 14 August 1996		Date of mailing of the international search report 02.09.96	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5113 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+ 31-70) 340-2040, Fax: 31 631 090 216 Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer D'hondt, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No
PCT/US 96/03804

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 14, 2 April 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 105217, MURAYAMA NAOHIRO ET AL: "Ion exchanger" XP002010753 see abstract & JP,A,53 123 390 (TOKUYAMA SODA CO) 27 October 1978</p> <p>---</p>	1-5,8,9, 18
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8316 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 83-38131K XP002010755 & JP,A,58 042 626 (ASAHI GLASS KK) . 12 March 1983 see abstract</p> <p>---</p>	1,6-10
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 2, 11 January 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 9408, SUZUKI NABUKAZU ET AL: "Solid-electrolyte fuel cells" XP002010754 see abstract & JP,A,04 218 267 (TOSHIBA CORP) 7 August 1992</p> <p>---</p>	1,2,8,9, 19,20, 24-28
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 004 (E-468), 7 January 1987 & JP,A,61 181078 (HITACHI LTD), 13 August 1986, see abstract</p> <p>---</p>	1,19
X	<p>AT,B,389 020 (SCHUETZ PETER DIPL ING DR) 10 October 1989</p> <p>see page 7, line 48 - page 8, line 24; claims 1,2,12,13,17 see page 4, line 1 - line 10</p> <p>---</p>	1,6-10, 15-17, 19,24-28
A	<p>EP,A,0 600 470 (ASAHI GLASS CO LTD) 8 June 1994</p> <p>see page 5, line 17 - line 29; claims 1,4</p> <p>---</p>	31
X	<p>EP,A,0 379 372 (MHB JOINT VENTURE) 25 July 1990</p> <p>see page 3, line 2 - line 19; claims 1,8,11</p> <p>see page 4, line 40 - line 54</p> <p>see page 5, line 41 - line 51</p> <p>see page 6, line 1 - line 13</p> <p>---</p>	1,2
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No.
PCT/US 96/03804

C(Communication) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 206 969 (DEPARTMENT OF ENERGY MINES AND) 30 December 1986 see column 5, line 1 - line 11; claims 1,4 ---	1,2, 18-20
X	DE,A,32 10 096 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 29 September 1983 see page 8, last paragraph; claims 1,6,19 ---	1,2
A	SOLID STATE IONICS, vol. 46, no. 1 / 02, 1 May 1991. pages 169-173, XP000243507 KJAER J: "SOLID STATE ELECTROLYTE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS" see abstract ---	4
A	US,A,3 266 940 (PHILIP D. CAESAR) 16 August 1966 see column 2, line 28 - line 45; claim 1 -----	1-4, 19-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.
PCT/US 96/03894

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1534359	06-12-78	JP-C- 1154249 JP-A- 51112783 JP-B- 57042090 JP-C- 1292068 JP-A- 52003588 JP-B- 58017493 JP-C- 1170483 JP-A- 52008997 JP-B- 58002971 JP-C- 1156182 JP-A- 52015487 JP-B- 57050816 CA-A- 1084874 DE-A- 2614058 FR-A, B 2306010 SE-A- 7603539	30-06-83 05-10-76 07-09-82 29-11-85 12-01-77 07-04-83 17-10-83 24-01-77 19-01-83 15-07-83 05-02-77 29-10-82 02-09-80 07-10-76 29-10-76 01-10-76
US-A-4073752	14-02-78	AU-B- 1407576 CA-A- 1048697 DE-A- 2624203 JP-A- 52007390	24-11-77 13-02-79 23-12-76 20-01-77
AT-B-389020	10-10-89	NONE	
EP-A-0600470	08-06-94	JP-A- 6263896 JP-A- 6172557 JP-A- 6172558 US-A- 5401408	20-09-94 21-06-94 21-06-94 28-03-95
EP-A-0379372	25-07-90	US-A- 4990413 DE-D- 69003692 DE-T- 69003692 ES-T- 2047838 JP-A- 2236906	05-02-91 11-11-93 11-05-94 01-03-94 19-09-90
EP-A-0206969	30-12-86	CA-A- 1262041 JP-A- 62003068 US-A- 4724191	03-10-89 09-01-87 09-02-88
DE-A-3210096	29-09-83	JP-A- 58169868	06-10-83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No
PCT/US 96/03804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3266940	16-08-66	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 M	4/86	H 01 M	4/86
	8/02		8/02
	8/10		8/10
// C 08 L 101:02			
(31) 優先権主張番号	60/003, 736		
(32) 優先日	平成7年9月14日(1995. 9. 14)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(81) 指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, C N, J P, S G, U S		